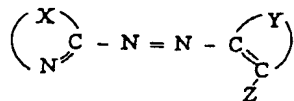


JP-A-63-9578

(1) An optical recording medium comprising a substrate, a recording layer, and a protective layer wherein the recording layer contains a complex comprising a monoazo compound represented by the following general formula and a metal and the protective layer is of an organic polymer.



(In the formula, X is a residue forming a heterocyclic ring together with the nitrogen atom and carbon atom to which X bonds and Y is a residue forming an aromatic ring together with the two carbon atoms to which Y bonds. Z is a hydroxyl group or a carboxyl group.)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-9578

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

識別記号

庁内整理番号

Y-7447-2H  
A-8421-5D

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 昭61-154423

⑰ 出 願 昭61(1986)6月30日

⑱ 発 明 者	吉 川	淳 夫	岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	吉 澤	珠 恵	岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	斉 藤	晃 一	岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	長 田	司 郎	岡山県倉敷市酒津青江山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ		岡山県倉敷市酒津1621番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅			

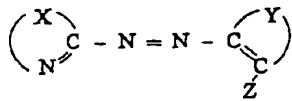
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 支持体、記録層及び保護層からなり、該記録層が一般式



(式中、Xは、それが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒になつて複素環を形成する残基であり、Yは、それが結合している二つの炭素原子と一緒になつて芳香環を形成する残基である。又、Zはヒドロキシ基又はカルボキシ基である。)

で示されるモノアゾ化合物と金属との錯体を含むし、且つ該保護層が有機重合体であることを特徴とする光記録媒体。

(2) 保護層の厚みが0.01μm以上である特許請求の範囲第1項記載の記録媒体。

(3) 複素環が少なくとも1つの電子供与性基又

は電子吸引性基で置換されているか、または芳香環が少なくとも1つの電子供与性基で置換されていることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(4) 該複素環がチアゾリル、ベンゾチアゾリル、ビリジル、キノリル、ピリミジル及びヒドロキシベンゾチアゾリルからなる群より選択された複素環である特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(5) 該芳香環がフェニル又はナフチルである特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(6) 該電子供与性基がアルキル基又はアルコキシ基から選択された一種以上の基である特許請求の範囲第3項記載の記録媒体。

(7) 該電子供与性基が、アミノ基、置換アミノ基、及び水酸基からなる群より選択された一種以上の基である特許請求の範囲第3項記載の記録媒体。

(8) 該電子吸引性基がハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びトリフッ化メチル基からなる群より選択された一種以上の基である特許請求の範囲第3項記載の記録媒体。

(9) 記録層がモノアゾ化合物と金属の錯体のみから構成される特許請求の範囲第2項記載の記録媒体。

(10) 保護層を形成する有機重合体が水に対する接触角が $70^\circ$ 以上の重合体である特許請求の範囲第1項～第9項記載の記録媒体。

(11) 保護層を形成する有機重合体がポリイソブチレン、ポリイソブチルメタクリレートまたは環化ポリイソブレンである特許請求の範囲第1項～第9項記載の記録媒体。

(12) 基板と記録層の間に反射層を設けた特許請求の範囲第2項～第11項記載の光情報記録媒体。

(13) 記録層の上に反射層を設けた特許請求の範囲第2項～第11項記載の記録媒体。

(14) 反射層と記録層の間に透明誘電体層を設けた特許請求の範囲第12項記載の記録媒体。

(15) 基板と記録層との間に下引層を設けた特許請求の範囲第2項～第11項記載の記録媒体。

### 3. 発明の詳細な説明

熱伝導率や融点が高いばかりでなく、表面反射率も大きい為、レーザ光のエネルギーを有効に利用することができないという欠点がある。又、これらの金属系物質は毒性の点で大きな問題がある。

一方、前記金属系以外の光情報記録部材としては、フルオレセイン、スーダンブラックB、コンゴレットド、スーダンブルー、ローダミン6G等の有機染料を光吸収性物質として記録層に用いることも知られている(例えば特開昭56-55289号および特公昭57-209191号など)。

一般に有機物の熱伝導率は金属の $1/10 \sim 1/100$ と小さいことから、光熱変換により発生した熱が有効に利用できるばかりでなく、水平方向への熱の散逸が低減されることから、忠実な信号の記録、即ち高密度記録が可能となる。しかしながら、これら公知の有機物は主に可視光領域に吸収を示すことから、記録用レーザ光源は $\text{Ar}^+$ レーザ( $488 \text{ nm}$ )或いは $\text{He-Ne}$ レーザ( $633 \text{ nm}$ )等に限定され、近赤外光領域( $\sim 800 \text{ nm}$ )に発振波長を有し、装置全体の小型化、軽量化が計れる半導体レ

### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、レーザ光を用いて情報を記録・再生することのできる新規な高感度かつ高密度な光情報記録媒体に関する。更に詳しくは高密度エネルギービームであるレーザ光を照射された部位が溶解、分解等により変形又は除去されることにより生じる反射率或いは透過率の変化を利用して情報を記録・再生するのに適したヒートモードの光情報記録媒体に関する。

### 〔従来の技術〕

レーザ光による光記録は書き込みないし読み出しヘッドが非接触である為、記録材料が摩耗劣化しないという特徴をもつことから、種々の光記録材料の研究開発が行われている。特に光ディスク、レーザプリンタ、ファクシミリ等の分野においてはレーザ光を用いた数多くの光情報記録材料が知られている。その代表的なものとしては、 $\text{Te}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ge}$ 等の金属、合金又は酸化物に見られる金属系物質を光吸収性物質として記録層に用いることが知られている。しかしながら、金属系物質は

レーザによる記録には適していない。

近赤外光領域に吸収を示す有機化合物としてはシアニン色素等が例えば特開昭58-114989号にて知られている。しかしながらシアニン色素は水分、酸素または光等に対する安定性が悪いので記録状態が安定に保てないという欠点がある。

### 〔発明が解決しようとする問題点〕

以上説明したように従来提案されている有機系の光記録材料は十分な光吸収能或いは光反射能を有しないか、或いは耐久性、保存安定性等に問題があり光記録材料としての必要性能を満足するものはないのが現状である。

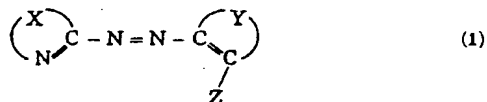
本発明者らは広範に亘る研究をした結果、モノアゾ化合物の金属錯体群の中に可視光及び近赤外光領域に於て大きな分子吸光係数を有するものを見い出した。そして該金属錯体を含む記録層にレーザ光を照射したところ、効率良く光熱変換を起し、レーザ光を照射した部位が反射率或は透過率に大きな変化を生じることを認め先に特許出願を行つた(特願昭60-297944号)。

本発明は上記発明を一層改良することを目的としてなされた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、先の発明の金属錯体群を含む記録媒体において、有機重合体よりなる保護層、特にある一定以上の厚みを有する保護層を付与することにより、記録部の安定性が極めて改良されることを認め、本発明に至った。

即ち、本発明の光記録媒体は、基本的には支持体、記録層及び保護層からなり、該記録層が、下記的一般式(1)で表わされるモノアゾ化合物の金属錯体を含有し、且つ、該保護層が有機重合体であることを特徴とするものである。



(式中、Xは、それが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒になつて電子供与性基又は電子吸引性基で置換されていてもよい複素環を形成する残基であり、Yは、それが結合している二つの炭

素原子と一緒になつて電子供与性基又は電子吸引性基で置換されていてもよい複素環を形成する残基であり、Zは、それが結合している二つの炭

素原子と一緒になつて電子供与性基又は電子吸引性基で置換されていてもよい複素環を形成する残基であり、Zは、それが結合している二つの炭

い電子吸引性基は塩素、臭素又はニトロ基である。これらの置換基は一種又は二種でも良い。又、複素環としては、ビリジル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、キノリル、ピリミジル又はヒドロキシベンゾチアゾリル等の複素環を例示することができる。好ましい複素環はチアゾリル及びベンゾチアゾリルである。一方芳香環としては、フェニル、ナフチル等を例示することができる。ここで芳香環としてベンゼン環を選択した場合、前記電子供与性基で置換されているのがよい。該電子供与性基は助色効果及び錯体の安定性を増大させる効果を有する。

本発明に於て錯体を形成するモノアゾ化合物の代表例としては、Zがヒドロキシ基の場合には次のものが挙げられる。

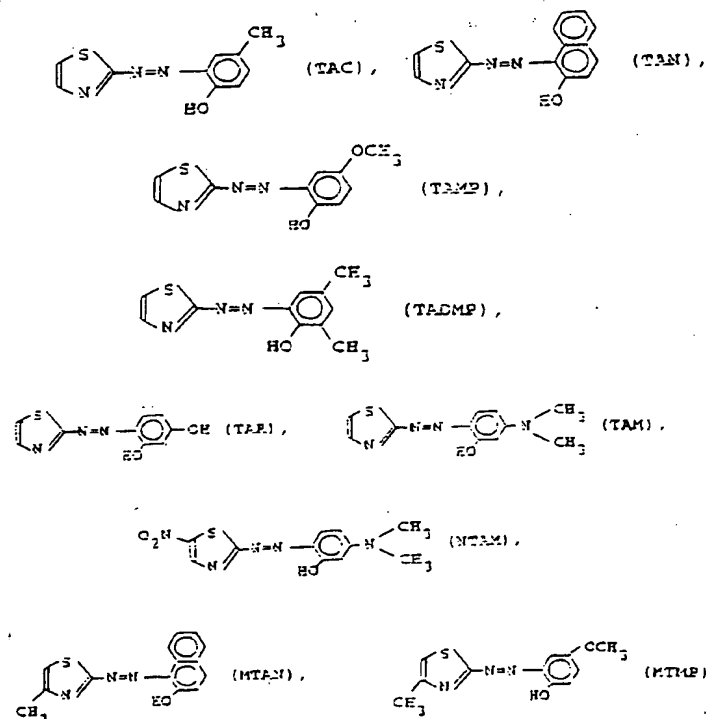
以下余白

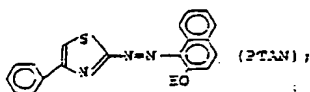
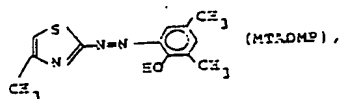
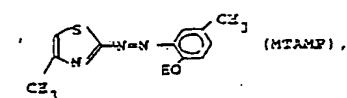
素原子と一緒になつて電子供与性基で置換されていてもよい芳香環を形成する残基である。また、Zはヒドロキシ基またはカルボキシ基である。

上記式中、電子供与性基としては、モノメチルアミノ、モノエチルアミノ等の炭素数4までの低級モノアルキルアミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ等の炭素数4までの低級ジアルキルアミノ基、メトキシ、エトキシ等の炭素数4までの低級アルコキシ基、メチル、エチル等の炭素数4までの低級アルキル基、アミノ基又は水酸基等が挙げられる。尚上記アルキル部位は例えばスルホン化されていてもよい。好ましい電子供与性基は、Zがヒドロキシ基の場合はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、水酸基、メトキシ基またはメチル基であり、Zがカルボキシ基の場合はジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基または水酸基である。

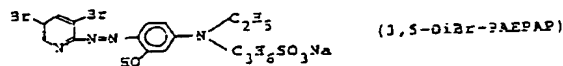
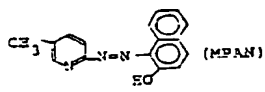
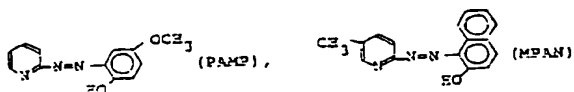
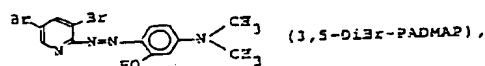
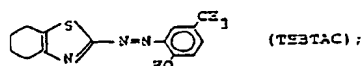
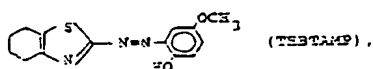
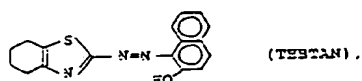
一方、電子吸引性基としては塩素、臭素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリフッ化メチル基、カルボキシ基等が挙げられる。好まし

#### 1) テアゾリルアゾ化合物。

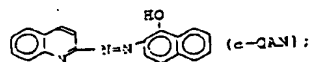




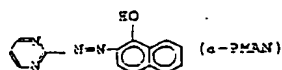
2) ヒドロキシベンゾテアゾリルアゾ化合物。



5) キノリルアゾ化合物。

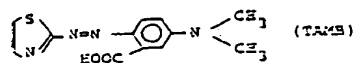


6) ビリミジルアゾ化合物。

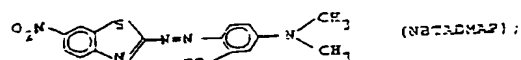
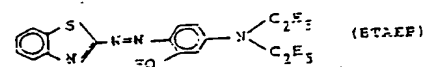
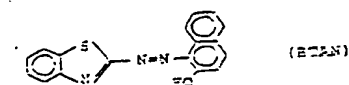
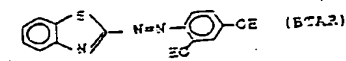
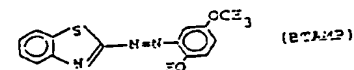
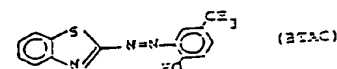
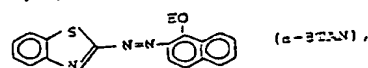


またZがカルボキシル基の場合の代表例は次のものが挙げられる。

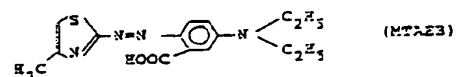
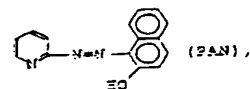
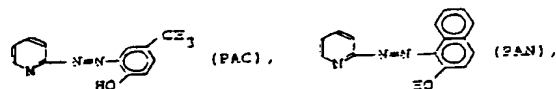
1) テアゾリルアゾ化合物。



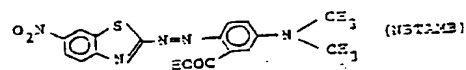
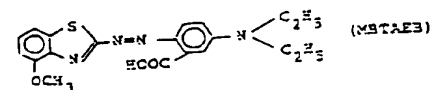
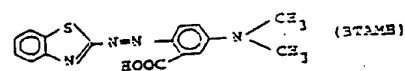
3) ベンゾテアゾリルアゾ化合物。



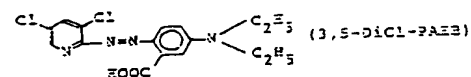
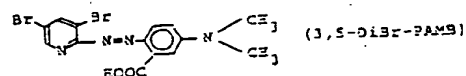
4) ビリジルアゾ化合物。



2) ベンゾテアゾリルアゾ化合物。



3) ビリジルアゾ化合物。



これらの化合物は例えば、分析化学、Vol. 11, P 621-P 628 (1962) や日本化学雑誌、第83巻、第11号、P 1185-P 1189 (1962) に記載の方法等に準じて合成される。

本発明においてモノアゾ化合物と錯体を形成する金属としては、一般に該モノアゾ化合物と錯体を形成する能力のある金属なら特に制限はないが鉄、コバルト、ニッケルから選択される鉄族元素が特によく、銅、銀、金から選択される銅族元素も用いられる。これらの金属からなる錯体は一般にモノアゾ化合物自身の吸収極大波長よりも長波長側に吸収極大波長を有し、同時にその分子吸光係数( $\epsilon$ )も増大するので記録レーザー光を効率良く吸収し、光熱変換を起こすことから好適に用いられる。特に金属として二価の鉄を選択した錯体はその吸収極大波長が長波長領域にあり、半導体レーザー発振波長領域に大きな分子吸光係数を有するので、実用的に有利である。この特性吸収帯の帰属は必ずしも明確ではないが、鉄-配位子型電荷移動に因るものと考えられる。

一ト、ポリカーボネート、ポリエステル等の合成樹脂材料よりなる支持体上に設けられる。該支持体は透明或いは不透明であり、記録及び再生レーザー光の入射方向により各々に適した光学特性を有する支持体が用いられる。特に透明な支持体面側からの入射では、面上に付着した塵埃又はキズ等の欠陥に影響されことなく記録・再生が行なえることから、より好適に用いられる。記録層を設けた円板状の2枚の透明な支持体をそれぞれの記録層面を内側に配設し、空隙を有するよう貼り合わせた所謂エアースサンドイッチ構造の記録材料とすることもできる。支持体の形状は、その使用目的により選択し得、円板状、テープ状、シート状等が例示されるが、特に円板状の場合、トラッキングを円滑に行なう為にブリググループを設けても良い。

又、記録層に用いる金属錯体は、必要に応じて二種以上のモノアゾ化合物及び／又は金属元素から構成されていても良く、それらを、混合することにより、レーザー光吸収波長を選択或いは調整す

本発明で用いられるモノアゾ化合物と配位金属との比は、通常化学量論的に1/1、2/1等に設定されるが、生成物の光学特性を大きく左右する場合もあり、目的に応じ適正比を選ぶことが望ましい。

本発明において用いられる上記モノアゾ化合物の金属錯体は、任意の方法により合成される。例えば水及び／又は有機溶媒中、前記式(1)で示されるモノアゾ化合物の一種又は二種以上と金属塩の一種又は二種以上を反応せしめることにより得られる。

該金属錯体の合成に用いる金属塩としては、目的とする金属の塩化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硫酸アンモニウム塩、硝酸塩、過塩素酸塩、酢酸塩、蟻酸塩、炭酸塩、ステアリン酸塩又はホウ酸塩等を挙げることができる。

本発明の光記録媒体における記録層は、前記モノアゾ化合物の金属錯体単独又は、他の材料との組み合わせからなり、ガラス、アルミニウム、セラミックス等の無機材料やポリメチルメタクリレ

ることも可能である。

これらの記録層は、真空蒸着法あるいは、前記金属錯体を単独か或いは樹脂等の他の材料と組み合わせる適当な溶媒に溶解し、スピンコート法、ディッピング法、バーコート法、キャスト法等の簡便な塗布方法にて設け層することができる。この際後者においては必要に応じて、安定剤、界面活性剤、分散剤、レベリング剤等を用いても良い。

設けられる記録層の膜厚は10～500 nmが好ましく、同時に記録レーザー光に対する透過率が70%以下であることが好ましい。透過率が70%よりも大きくなると十分な光吸収能或いは光反射能を有さなくなる。

前記の組み合わせで使用される樹脂としては、熱可塑性或いは自己酸化性樹脂が好適であり、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリステレン、ポリエチレン、ポリエチレンオキサライド、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等、広範な樹脂から適宜選択することが可

能である。特にニトロセルロースは、強い酸化作用を有することから望ましい。樹脂に対する該有機金属錯体の重量比は一般に0.1%以上、好ましくは10%以上、特に好ましくは30%以上である。少なすぎると、充分な光吸収能或いは光学的な濃淡差が得られない場合がある。

本発明において用いられる保護層としては有機重合体を用いられる。該有機重合体は、高価な真空系を必要としないスピンコート法等の湿式成膜が可能であり、経済的であるばかりか、ある一定以上の厚みを有することにより、記録層における金属錯体の結晶生長を抑制し、再生時のノイズレベルの上昇を減少させるという特長を有する。一般に膜厚は0.01  $\mu\text{m}$ 以上で効果が生起し、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上である。膜厚の上限は特に限定されないが50  $\mu\text{m}$ 程度で十分であり、場合によつては100  $\mu\text{m}$ であることもできる。通常0.5  $\mu\text{m}$ ～25  $\mu\text{m}$ の範囲において好適に用いられる。

用いられる有機重合体としては、記録層の平滑

本発明の光情報記録媒体は、基本的には、第1図に示す様に支持体10、記録層20及び保護層40から構成される。記録又は再生レーザー光は矢印100又は200で示される。必要に応じて第2図に示す様に支持体上に下引層30を設けることができる。特に下引層としてはニトロセルロースが好ましい。更には、第3図に示す様にAl、Ag、Au等の金属の反射層50又は第6図に示す様にSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の透明誘電体層60を設けることも可能である。一般に金属の反射層を設ける場合には、更に真空蒸着法等の工程が必要となるばかりでなく、繰り返しの反射による光記録材料の光学特性が、記録層の膜厚に大きく依存することから、膜厚を厳密に制御する必要が生じる。本発明の光記録材料は金属の反射層を設けなくとも、記録再生に必要な反射率或いは反射率変化が得られるという特長を有する。

情報の記録は、高エネルギー密度のレーザー光を光記録材料に照射し、記録層の一部に化学的变化又は物理的形状変化を生じさせることによりなされる。

性を損ねずに付与できるものであれば、広く用いられる。例えばポリイソブチレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、オレフィンと酢酸ビニル、無水マレイン酸、アクリル酸等とのオレフィン系共重合体、ブチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ポリアクリルニトリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリカーボネート、シリコン樹脂等が例示される。スピンコート法により付与する場合は、ヘキサン、シクロヘキサン等の誘電率の低い溶媒に可溶な重合体、例えばポリイソブチレン、ポリイソブチルメタクリレート、環化ポリイソブレン等が好適に用いられる。付加重合型シリコンゴムは無溶媒で用いられ、しかも記録層の金属錯体を溶解しないので、特に好適に用いられる。水に対する接触角が大きい樹脂系記録媒体の安定性が高められることも認められている。70°以上、好ましくは80°以上、特に好ましくは<sup>90°</sup>以上の接触角を有する重合体为好適に用いられる。

れる。即ち、レーザー光を照射された部位が、光熱変換を経て発生した熱により、溶融、分解等を受け、変形又は除去されることにより記録がなされる。尚、レーザー光によるビット形成は低エネルギーで行うことができ、レーザー光のビーム径を1  $\mu\text{m}$ 程度に集光した場合、好ましくは記録層面上でのパワーが1～10 mW、照射時間が50～500 n秒の範囲内でビットが形成される。

一方、情報の読み出しは、出力を記録時の1/5～1/10に減衰させ、記録層が化学的变化又は物理的形状変化を引き起こさないように設定された低出力レーザー光を連続光として照射し、ビットの有無による反射光量又は透過光量の変化を検出することによりなされる。通常、単一の光学系で記録・再生が可能な反射光により検出するのがよい。  
〔実施例〕

以下、実施例により、本発明を詳細に説明する。

尚、実施例中の部とは全て重畳部を表わす。また実施例中のモノアゾ化合物は前述の略称で示した。





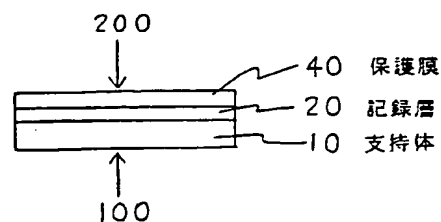
4. 図面の簡単な説明

第1図～3図は本発明の記録媒体の種々の実施態様の構造を示す断面図である。

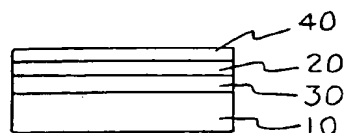
図中100,及び200は記録又は再生レーザー光の入射方向を示す。また10は支持体、20は記録層、30は下引層、40は保護層、50は反射層、そして60は透明誘電体層を示す。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅

第1図



第2図



第3図

